

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 38 25 366 C 2

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 08 F 20/00  
C 08 F 2/50  
B 01 J 19/12

②1 Aktenzeichen: P 38 25 366.6-44  
②2 Anmeldetag: 26. 7. 88  
④3 Offenlegungstag: 9. 2. 89  
④5 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 1. 4. 99

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

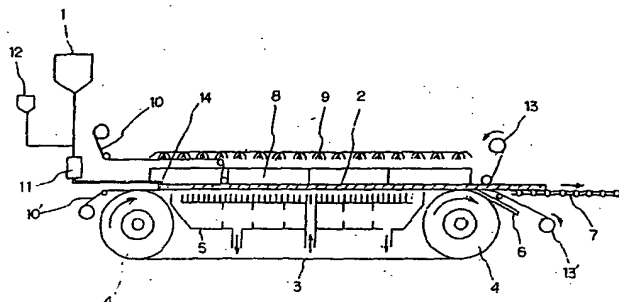
③0 Unionspriorität:  
P 188230/87 28. 07. 87 JP  
⑦3 Patentinhaber:  
Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., Kyoto, JP  
⑦4 Vertreter:  
Türk, Gille, Hrabal, 40593 Düsseldorf

⑦2 Erfinder:  
Yada, Akira, Kusatsu, Shiga, JP; Matsumoto,  
Shusaku, Kyoto, JP  
⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
DE 35 00 476 A1  
DE 35 00 475 A1  
FR 12 40 088  
EP 1 97 423

⑤4 Photopolymerisationsverfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Acrylpolymergels und Vorrichtung dazu

⑤7 Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung eines Acrylpolymergels unter Verwendung einer Photopolymerisationsvorrichtung, die einen beweglichen Träger (3) und eine gasdichte Kammer (8) mit einem für Licht durchlässigen oberen Teil (15) aufweist und geeignet ist zur Durchführung der folgenden Stufen:

- a) Herabsetzen des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff in einer Monomerlösung mindestens eines Acrylmonomeren, die einen üblichen Photopolymerisationsinitiator enthält, auf einen Wert von höchstens 1 mg/l,
- b) Aufrechterhalten der Sauerstoffkonzentration in der Gasphase im Innern einer oberhalb eines sich bewegenden Trägers angeordneten gasdichten Kammer (8) auf einen Wert von nicht mehr als 1 Vol.-%,
- c) kontinuierliches Aufbringen eines Kunstharzfilmes (10') auf den sich bewegenden Träger (3) von einem Ende des sich bewegenden Trägers (14) her,
- d) kontinuierliches Aufbringen der Monomerlösung in Form einer dünnen Schicht von 3 bis 20 mm auf den Kunstharzfilm (10') auf dem sich bewegenden Träger (3) in wäßriger Lösung, unverdünnt oder mit organischem Lösemittel,
- e) Bestrahlen der Schicht aus der Monomerlösung mit Lichtenergie, um die Polymerisation zu initiieren und zu bewirken, daß die Monomerlösung in einen im wesentlichen nicht-fließfähigen Zustand übergeht,
- f) kontinuierliches Aufbringen einer endlosen transparenten Kunstharzfolie (10) und Inkontaktbringen der Kunstharzfolie (10) mit der oberen Oberfläche der Schicht der Monomerlösung (2), nachdem die Monomerlösung im wesentlichen nicht-fließfähig geworden ist,
- g) Fortsetzen der Polymerisation durch Bestrahlung mit Lichtenergie zur Herstellung eines Polymeren in Form eines Gels (2) und
- h) kontinuierliches Abziehen der Harzfilme auf den beiden Seiten des gebildeten folienartigen Polymeren am anderen Ende (14) des sich bewegenden Trägers (3) und
- i) kontinuierliches Herunternehmen des folienartigen Polymeren von dem sich bewegenden Träger.



DE 38 25 366 C 2

DE 38 25 366 C 2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Acrylpolymeren durch Photopolymerisation eines Monomeren auf einem sich bewegenden Träger.

Es ist bekannt, Acrylpolymeren durch Bestrahlung von Acrylmonomeren mit Lichtenergie herzustellen. Es ist auch bekannt, die Polymerisation durch Bestrahlung der Monomeren in Form einer dünnen Schicht auf einem sich bewegenden Träger, wie z. B. einem Förderband, kontinuierlich durchzuführen. Nach dieser Methode wurden bisher wasserlösliche Acrylpolymeren hergestellt in der Regel durch kontinuierliches Aufbringen einer wäßrigen Monomerlösung in Form einer dünnen Schicht auf einen sich bewegenden Träger, Bestrahlen der dünnen Schicht mit Lichtenergie und kontinuierliches Herabnehmen des gebildeten folienartigen Polymergels von dem Träger.

Im Falle der Polymerisation von Acrylmonomeren durch Bestrahlen mit Lichtenergie unter Verwendung beispielsweise einer UV-Lampe können im allgemeinen Polymere mit einer guten Qualität in stabiler Weise nur hergestellt werden, wenn sorgfältig auf die folgenden Punkte geachtet wird:

- 1) die Bedingungen der Bestrahlung mit Lichtenergie müssen während der Polymerisationsdauer immer konstant gehalten werden;
- 2) wenn die Polymerisation in Form einer dünnen Schicht auf einem sich bewegenden Träger durchgeführt wird, darf sich die Konzentration des Monomeren in einer Monomerlösung als Folge der Verdampfung des Lösungsmittels aus der Monomerlösung (z. B. von Wasser, wenn die Monomerlösung eine wäßrige Lösung ist), durch die Reaktionswärme nicht merklich verändern;
- 3) die Einarbeitung von Sauerstoff in die Monomerlösung, der einen nachteiligen Einfluß auf die Polymerisation hat, muß während der Polymerisationsdauer vollständig eliminiert werden, und
- 4) die Dicke der Monomerlösung und des gebildeten Polymergels auf einem sich bewegenden Träger müssen in der Polymerisationsstufe konstant gehalten werden.

Im allgemeinen ist es vom Standpunkt der Produktivität aus betrachtet erwünscht, daß die Konzentration des Monomeren in einer Monomerlösung hoch oder die Schicht aus der Monomerlösung auf einem sich bewegenden Träger verhältnismäßig dick ist. In diesen Fällen nimmt jedoch die Menge der durch die Polymerisation erzeugten Wärme deutlich zu und selbst wenn die Schicht gekühlt wird, beispielsweise durch Kühlen der Rückseite des sich bewegenden Trägers mit kaltem Wasser, ist eine vollständige Abführung der Wärme der Polymerisationsreaktion schwierig. Als Folge dessen geht der obere Abschnitt einer wäßrigen Monomerlösung, die innerhalb eines kurzen Zeitraums nach der Bestrahlung mit Lichtenergie in ein Gel umgewandelt wird, in einen welligen Zustand über. Außerdem verdampft das Lösungsmittel und die Monomerkonzentration steigt im Oberflächenbereich des Gels stark an. Die Folge davon ist, daß die Monomerkonzentration in dem Gel uneinheitlich wird, was zu einer Änderung der Polymerisationsrate und des Polymerisationsgrades führt. Deshalb können keine Produkte mit einer stabilen Qualität erhalten werden.

Außerdem führt die Wellenbildung an der Oberfläche des Gels zu einer Zerstreuung des Monomeren selbst. Wenn beispielsweise die Monomerlösung direkt mit einer UV-Lampe bestrahlt wird, haftet das Monomere an der Oberfläche der Lampe und wenn zwischen der UV-Lampe und der Schicht der Monomerlösung eine transparente Trennplatte, wie z. B. eine Glas- oder Kunstharzplatte, vorgesehen ist, haftet das Monomere an der Trennplatte. Das Monomere, das an den Oberflächen der Lampe oder der Trennplatte haftet, wandelt sich an ihren Oberflächen in ein Polymeres um. Die wirksame Energieabgabe der UV-Lampe, nämlich die Leuchtdichte ( $\text{W/m}^2$ ), nimmt somit merklich ab. Darüber hinaus schreitet im Falle einer Langzeit-Operation diese Abnahme mit dem Ablauf der Zeit fort und es wird deshalb unmöglich, die Polymerisation bei einer konstanten Beleuchtungsstärke durchzuführen. Die Änderung der Beleuchtungsstärke mit dem Ablauf der Zeit übt einen Einfluß auf die Geschwindigkeit (Rate) der Polymerisation und den Grad der Polymerisation aus. Es ist daher sehr schwierig, über einen langen Zeitraum hinweg eine stabile Qualität zu gewährleisten. Daher ist ein häufiges Reinigen und Waschen der Lichtquelle erforderlich, wodurch die Produktivität merklich sinkt. Aus den obengenannten Gründen ist eine Verbesserung in dieser Hinsicht sehr erwünscht.

Es ist zweckmäßig, den Sauerstoff in der Polymerisationsstufe, nämlich den gelösten Sauerstoff, der in einer Monomerlösung enthalten ist, und den Sauerstoff, der in einer Gasatmosphäre in einer Polymerisationsvorrichtung enthalten ist, vollständig zu entfernen. In der Regel erfolgt eine Entfernung des Sauerstoffs. Bei einem konventionellen Verfahren, bei dem die Polymerisation in Form einer dünnen Schicht auf einem sich bewegenden Träger durchgeführt wird, wird die Entfernung des Sauerstoffs in der Gasatmosphäre, d. h. die Verhinderung des Eindringens des Sauerstoffs in die Monomerlösung oder des Kontakts des Sauerstoffs mit der Oberfläche der Monomerlösung beispielsweise durchgeführt

- (1) durch Installieren des sich bewegenden Trägers in einem sauerstofffreien Raum,
- (2) durch Anbringen einer gasdichten Kammer über dem sich bewegenden Träger und Einleiten eines Inertgases, wie Stickstoff oder Kohlendioxid, um einen sauerstofffreien Zustand aufrechtzuerhalten, oder
- (3) durch Abdecken der Oberfläche des Monomeren mit einem lichtdurchlässigen Film unmittelbar nach dem Aufbringen der Monomerlösung auf den sich bewegenden Träger.

Das obengenannte Verfahren (1) ist das am meisten bevorzugte, es erfordert jedoch hohe Investitionskosten, weil die Maschinenoperation in einem sauerstofffreien Raum durch Fernkontrolle erfolgen muß. Außerdem muß, selbst wenn dies operabel wäre, der sauerstofffreie Zustand in dem Raum einmal aufgehoben werden, wenn eine Maschinenstörung auftritt oder wenn eine Abnormität in der Polymerisation auftritt. Das häufige Vorkommen derartiger Störungen führt zu einer deutlichen Verminderung der Produktivität und zur Verschwendung von Inertgas.

Die Anordnung einer gasdichten Kammer über einem sich bewegenden Träger gemäß dem obengenannten Verfahren (2) hat den Nachteil, daß Inertgas verschwendet wird, da die gasdichte Kammer selbst nicht beweglich ist und deshalb ein Spielraum zwischen der Kammer und dem sich bewegenden Träger vorgesehen sein muß und das Inertgas im Innern

der Kammer mehr oder weniger durch diesen Spalt austritt. Ein sich bewegender Träger, wie z. B. ein Förderband, wie es in der industriellen Produktion verwendet wird, ist beispielsweise 50 m lang. Wenn eine gasdichte Kammer einer Länge von 50 m, einer Breite von 1 m und einer Höhe von 0,3 m oberhalb des sich bewegenden Förderbandes angeordnet ist, beträgt das Volumen der Kammer 15 m<sup>3</sup> und zum Ersatz der Luft im Innern der Kammer ist eine erhebliche Menge an Inertgas erforderlich. Um einen Überdruck-Zustand aufrechtzuerhalten, ist es darüber hinaus erforderlich, der Kammer stets Inertgas zuzuführen, beispielsweise in einer Menge von 10 bis 20 m<sup>3</sup>/h. Die Verwendung von Inertgas trägt jedoch nicht zur Ausbeute der Produkte bei und sollte daher vom wirtschaftlichen Standpunkt aus betrachtet minimal gehalten werden.

Die EP-A1-0197423 beschreibt ein Verfahren zur kontinuierlichen Photopolymerisation wasserlöslicher Vinylpolymere. Dieses Verfahren wird einem zum damaligen Stand der Technik gehörenden Verfahren gegenübergestellt, welches sich einer inertgasgefüllten offensichtlich nicht gasdicht schließenden Kammer bedient, wobei insbesondere auf Abb. 3 und Seite 4, Zeile 2 ff der EP 0197423 zu verweisen ist.

Das obengenannte Verfahren (3) löst die Probleme, die bei den Verfahren (1) und (2) auftreten, es hat jedoch den Nachteil, daß die Dicke des Polymergels schwankt als Folge einer Faltenbildung, die bei der Zufuhr des Films auftritt, oder als Folge einer Faltenbildung, die aus der Schrumpfung des Films, hervorgerufen durch die Reaktionswärme, resultiert, da der Überzugsfilm mit der Schicht der Monomerlösung in Kontakt steht, bevor die Polymerisation initiiert wird. Eine ungleichmäßige Dicke der Schicht führt zu einer Änderung der Polymerisationsrate. Da außerdem kein Inertgas eingeleitet wird, tritt Sauerstoff ein, der die Polymerisation hemmt, wenn der Film beschädigt wird oder bricht, so daß kein homogenes Polymergel erhalten wird. Das kontinuierliche Arbeiten wird durch einen Bruch des Films ebenfalls unterbrochen.

Ein weiteres Problem, das bei dem Verfahren auftritt, bei dem eine Monomerlösung in Form einer dünnen Schicht auf einem sich bewegenden Träger polymerisiert wird, besteht darin, daß die Abziehbarkeit des gebildeten Polymergels von dem sich bewegenden Träger schlecht ist, wenn der Träger aus einem Metall besteht, und wenn das gebildete Polymergel sehr klebrig ist, ist ein kontinuierliches Arbeiten somit schwierig.

In der DE-OS 35 00 476 ist ein Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen Vinylpolymeren durch Photopolymerisation einer dünnen Schicht einer wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen Vinylmonomeren auf einem sich bewegenden Träger beschrieben, bei dem ein in Wasser unlösliches Material, wie z. B. ein Alkylenoxid-Addukt, festes Paraffin oder ein Polydimethylsiloxan-Siliconöl, auf die Oberfläche der dünnen Schicht in Form eines Gels aufgebracht wird zum Zwecke der Verhinderung der Verdampfung des Wassers und des Kontakts mit Sauerstoff in der Gasatmosphäre. Daher ist bei diesem Verfahren das erhaltene folienartige Polymergel in seiner Dicke uneinheitlich und beide Oberflächen des folienartigen Gels sind ungleichmäßig (uneben).

Die DE-A1-35 00 475 richtet sich auf die Verwendung einer Polymerisationsvorrichtung oder eines beweglichen Trägers, auf dessen Oberfläche eine Beschichtung aus Tetrafluoroethylen/Ethylen-Copolymer permanent beziehungsweise fest angebracht ist, um das Abschälen des hergestellten Polymergels von dem beweglichen Träger zu erleichtern. Eine kontinuierliche Förderung eines Polymerfilms vom einen Ende des beweglichen Trägers und die kontinuierliche Aufwicklung des Films am anderen Ende des beweglichen Trägers wird nicht beschrieben.

Es ist bekannt, einen Überzug aus Polytetrafluorethylen oder einem Polyesterharz auf die Oberfläche eines sich bewegenden Trägers aufzubringen, um die Abziehbarkeit des gebildeten folienartigen Polymeren von dem sich bewegenden Träger zu verbessern. Der Überzug verschleißt sich jedoch während der wiederholten Verwendung und sein Abzieh-Effekt nimmt ab. Auch entstehen in dem Überzug leicht Kratzer. Die Monomerlösung dringt in die Kratzer ein und polymerisiert darin und wenn das gebildete Polymere mit Gewalt von dem sich bewegenden Träger abgezogen wird, bleibt das Polymere, das in den Kratzern entstanden ist, wie ein Anker in den Kratzern bestehen und danach wird in diesen Abschnitten das Abziehen schwierig. Wie hier ist dann, wenn der Überzug zerkratzt wird oder abblättert, eine Reparatur erforderlich und die Unterbrechung des Betriebs ist unvermeidlich. Bei der industriellen Herstellung von Polymeren führt jedoch eine Neubeschichtung eines langen Trägers zu einem großen Zeit- und Geldverlust.

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung besteht daher darin, die obengenannten Mängel der konventionellen Verfahren zu eliminieren.

Gegenstand der Erfindung ist eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung eines Acrylpolymergels unter Verwendung einer Photopolymerisationsvorrichtung wie sie im Patentanspruch 1 gekennzeichnet ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Acrylpolymergels unter Verwendung einer Photopolymerisationsvorrichtung wie es im Patentanspruch 2 gekennzeichnet ist.

Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneten Vorrichtung; und

Fig. 2 eine Schnittansicht des Innern einer gasdichten Kammer in der Vorrichtung gemäß Fig. 1.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist anwendbar auf die Herstellung von bekannten wasserlöslichen Acrylpolymeren. Repräsentative Beispiele für Acrylmonomere sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, ihre Derivate, Acrylsäure, Methacrylsäure, ihre Salze, Säuresalze und quaternäre Salze von N,N-Dialkylaminoalkylacrylaten oder -methacrylaten, Säuresalze von Diallylamin, Diallyldialkylammoniumsalze, Sulfoalkylacrylate oder -methacrylate, Acrylamidalkylsulfonsäuren und ihre Salze. Diese Monomeren sind im wesentlichen in Wasser löslich und im allgemeinen werden sie in Form einer wäßrigen Lösung der Polymerisation unterworfen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch anwendbar auf die Herstellung von in Wasser unlöslichen Polymeren. Zu repräsentativen Beispielen für Monomere, die zur Herstellung von in Wasser unlöslichen Polymeren verwendet werden können, gehören beispielsweise Acrylate oder Methacrylate, wie Alkylacrylate oder -methacrylate und Hydroxyalkylacrylate oder -methacrylate, Styrol, Vinylacetat und polyfunktionelle Monomere, die verwendet werden, wenn vernetzte Polymere erwünscht sind, wie z. B. Methylenbisacrylamid, Polyoxyethylendiacyrat oder -dimethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat oder -trimethacrylat und Pentaerythrittetraacyrat oder -tetramethacrylat. Diese Monomeren können allein oder in Form einer Mischung derselben verwendet werden oder sie können in Kombination mit den im wesentlichen

wasserlöslichen Monomeren verwendet werden.

Die obengenannten Monomeren werden jeweils in geeigneter Weise je nach dem Verwendungszweck der herzustellenden Polymeren ausgewählt und in einem beliebigen Verhältnis verwendet. Wenn es beispielsweise erwünscht ist, ein wasserlösliches Polymeres herzustellen für die Verwendung als Papierverstärkungsmittel, als Viskositätsaufbaumittel, als Abwasserbehandlungsmittel oder als Dehydratisierungsmittel für Abwasser und Humanabfälle, werden im wesentlichen, wasserlösliche Monomere ausgewählt. Wenn Kunststoffe erwünscht sind, werden hydrophobe Monomere verwendet. Wenn in Wasser quellbare Polymere, die beispielsweise als Wasseradsorptionssharze brauchbar sind, erwünscht sind, werden im wesentlichen wasserlösliche Monomere in Kombination mit polyfunktionellen Monomeren, wie Methylenglycolacrylamid, verwendet.

Im Falle der Herstellung von wasserlöslichen Polymeren werden die Monomeren in Form einer wässrigen Lösung verwendet, die in der Regel eine Monomerkonzentration von 20 bis 80 Gew.-% hat. Wenn hydrophobe Monomere verwendet werden, werden die Monomeren ohne Verdünnen oder nach dem Verdünnen mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel, wie z. B. Toluol oder Xylol, auf eine geeignete Konzentration verwendet.

Erfindungsgemäß können übliche Photoinitiatoren verwendet werden, z. B. Benzophenon, Benzoin, ein Benzoinalkyläther und andere Photoinitiatoren, z. B. Azoverbindungen und Peroxidverbindungen. Der Photoinitiator wird in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des (der) verwendeten Monomeren, verwendet.

Der gelöste Sauerstoff in der zu polymerisierenden Monomerflüssigkeit und der in der Gasphase der Polymerisationsatmosphäre vorhandene Sauerstoff sollten so weit wie möglich vermindert werden, weil Sauerstoff einen nachteiligen Einfluß auf die Polymerisationsreaktion ausübt. Der gelöste Sauerstoff in der Monomerflüssigkeit wird vor der Polymerisation auf einen Wert von nicht mehr als 1 mg/l herabgesetzt. Wenn die Menge des gelösten Sauerstoffs mehr als 1 mg/l beträgt, bleibt nicht-umgesetztes Monomeres zurück und der Polymerisationsgrad wird nicht erhöht. Aus den gleichen Gründen wird die Konzentration des Sauerstoffs in der Polymerisationsatmosphäre, nämlich in der gasdichten Kammer, bei nicht mehr als 1 Vol.-% gehalten. Die Entfernung des Sauerstoffs kann nach bekannten Verfahren erfolgen. So wird beispielsweise nach der Herstellung einer vorgegebenen wässrigen Monomerlösung und nach der Zugabe eines Photoinitiators zu der Monomerlösung ein Inertgas, wie Stickstoffgas oder Kohlendioxidgas, in die Monomerlösung eingeleitet. Der Sauerstoff in der Polymerisationsatmosphäre wird beispielsweise durch Einleiten eines Inertgases in die gasdichte Kammer entfernt.

Eine endlose Kunstharzfolie wird kontinuierlich auf einen sich bewegenden Träger aufgebracht, über dem eine oder mehrere gasdichte Kammern angeordnet ist (sind). Die Monomerflüssigkeit, der ein Photoinitiator zugesetzt wird, wird dann kontinuierlich in Form einer dünnen Schicht auf die Kunstharzfolie auf dem sich bewegenden Träger aufgebracht. Die Dicke der Schicht der Monomerflüssigkeit beträgt 3 bis 20 mm, vorzugsweise 5 bis 10 mm. Die Schicht der Monomerflüssigkeit wird mit Lichtenergie aus Lichtquellen, wie z. B. UV-Lampen, die über dem sich bewegenden Träger angeordnet sind, bestrahlt, wodurch die Polymerisation initiiert wird und die Monomerflüssigkeit innerhalb einer kurzen Zeit in einen fließfähigen Zustand übergeht.

Eine weitere endlose Kunstharzfolie wird kontinuierlich auf den sich bewegenden Träger aufgebracht und mit der Oberfläche der dünnen Schicht der Monomerflüssigkeit in Kontakt gebracht, wenn die Monomerflüssigkeit im wesentlichen nicht-fließfähig geworden ist. Die für die Umwandlung in einen im wesentlichen nicht-fließfähigen Zustand (Gelzustand) erforderliche Zeit variiert in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration, der Intensität der Lichtenergie, sie beträgt jedoch in der Regel 1 bis 5 Minuten nach dem Bestrahlen der Monomerschicht. Danach wird die Polymerisation weiter fortgesetzt durch Bestrahlung mit Lichtenergie. Vorzugsweise wird die durch die Polymerisation erzeugte Wärme abgeführt, beispielsweise durch Aufbringen von Wasser auf die Rückseite des Trägers während der Polymerisation. Das resultierende folienartige Polymergel wird kontinuierlich vom anderen Ende des sich bewegenden Trägers heruntergenommen, während die Folien auf den beiden Oberflächen des folienartigen Polymergels automatisch abgezogen werden.

Im allgemeinen werden als Kunstharzfolie, die auf die Oberfläche des sich bewegenden Trägers und auf die obere Oberfläche der dünnen Monomerschicht aufgebracht werden sollen, erhaltliche Harzfilme, z. B. aus Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Polyamid und Polytetrafluorethylen, verwendet. Bei der industriellen Herstellung von Acrylpolymeren ist es erwünscht, daß die Kosten so niedrig wie möglich sind, und deshalb werden eine Polyethylenfolie und eine Polypropylenfolie von diesem Standpunkt aus betrachtet bevorzugt verwendet.

Da die Kunstharzfolien kontinuierlich mittels einer mechanischen Einrichtung zugeführt werden und zwangsweise von dem resultierenden folienartigen Polymeren an dem anderen Ende des sich bewegenden Trägers abgezogen werden, können sie beschädigt werden, wenn die Folien zu dünn sind, was unerwünschte Störungen, wie z. B. eine Unterbrechung des Betriebs als Folge des Bruchs der Filme, oder eine Beendigung der Polymerisation oder eine Bildung von nicht-umgesetztem Monomerem hervorrufen kann. Vorzugsweise beträgt die Dicke der Harzfilme etwa 20 bis etwa 50 µm.

Als endlose Kunstharzfolie, die auf die beiden Seiten der dünnen Monomerschicht aufgebracht werden soll, wird in der Regel eine zu einer zylindrischen Form aufgerollte Kunstharzfolie, beispielsweise eine im Handel erhältliche gerollte Folie mit einer Länge von 2000 bis 4000 m, verwendet. Die Vereinigung der Folien zwischen zwei Rollen erfolgt mittels eines Harz- oder eines Klebestreifens.

Jede der an dem Ende des sich bewegenden Trägers abgezogenen Harzfolie wird beispielsweise zu einer zylindrischen Form aufgewickelt und wenn die Filmoberfläche nicht extrem verunreinigt ist, kann er wiederverwendet werden.

Vor dem Inkontaktbringen eines Harzfilms mit der Monomerschicht auf dem sich bewegenden Träger wird die Polymerisation im wesentlichen in Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt. Nachdem die Harzfolie mit der Monomerschicht in Kontakt gebracht worden ist, wird das umgebende Gas durch die Harzfolie ausgeschlossen. Deshalb braucht nur eine einzige gasdichte Kammer über dem Bereich der anfänglichen Polymerisationsstufe angeordnet zu sein. Wenn eine Vielzahl von gasdichten Kammern vorgesehen ist, kann die Einleitung eines Inertgases in die zweite und folgenden Kammern vermindert oder gestoppt werden.

Als Lichtquellen zum Bestrahlen der Monomerschicht mit Lichtenergie können übliche zur Verfügung stehende Lichtquellen verwendet werden, z. B. eine Xenon-, Wolfram-, Halogen-, Kohlenlichtbogen- und Quecksilberlampe, wie z. B.

eine Hochdruck-Quecksilber-, eine Extrahochdruck-Quecksilber- oder eine Niederdruck-Quecksilberlampe. Die Verwendung einer Hochdruck-Quecksilberlampe ist am gebräuchlichsten. Die angewendete Wellenlänge variiert etwas in Abhängigkeit von der Art des verwendeten Photoinitiators, die wirksamste Wellenlänge liegt jedoch in dem Bereich von 300 bis 380 nm.

Erfindungsgemäß wird ein endloses Band als sich bewegender Träger bevorzugt verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet die folgenden Vorteile:

- 1) eine schnelle Reaktion und der diese begleitende wellige Zustand einer Monomerflüssigkeit kann verhindert werden, wodurch die Monomerkonzentration gleichmäßig und konstant gehalten werden kann;
- 2) die Verunreinigung einer UV-Lampe oder einer transparenten Trennplatte durch Zerstäubung eines Monomeren oder einer gelierten Flüssigkeit des Monomeren oder der Monomerlösung, hervorgerufen durch eine schnelle Reaktion, kann verhindert werden und die Polymerisation kann immer unter konstanter Belichtung fortschreiten. Infolgedessen ist es möglich, daß die Polymerisation mit einer konstanten Polymerisationsrate fortschreitet und man erhält ein Polymeres mit einem einheitlichen Polymerisationsgrad. Dadurch wird nicht nur stets ein Produkt mit einer stabilen Qualität erhalten, sondern die für die Reinigung der Lampen und Trennplatten erforderliche Arbeit wird vermindert und die Produktivität wird deutlich erhöht;
- 3) da eine lichtdurchlässige Kunstharzfolie mit der dünnen Schicht aus einem Monomeren oder einer Monomerlösung in einem Inertgasstrom in Kontakt gebracht wird, wenn die Monomerschicht in einen im wesentlichen nicht-fließfähigen Zustand übergegangen ist, ist die mit der Harzfolie bedeckte dünne Schicht gegenüber der umgebenden Atmosphäre abgeschlossen. Deshalb ist ein nachteiliger Einfluß des Sauerstoffs kaum feststellbar, selbst wenn die umgebende Atmosphäre kein Inertgas ist, nachdem die dünne Schicht mit dem Harzfilm bedeckt worden ist. Daher kann die obengenannte gasdichte Kammer kompakt gestaltet werden. Die Ziele können auch durch Einführen einer geringen Menge eines Inertgases erzielt werden, wodurch nicht nur die Installationskosten gesenkt werden können, sondern auch die Verwendung eines unerwünschten Inertgases minimal gehalten werden kann;
- 4) wenn eine oder mehrere gasdichte Kammern über der vollen Länge des sich bewegenden Trägers angeordnet ist (sind), kann eine Unterbrechung des kontinuierlichen Betriebs, verhindert werden, selbst wenn der Kunstharzfilm beschädigt wird oder bricht;
- 5) da die obere Oberfläche der dünnen Schicht der Monomerflüssigkeit mit der Harzfolie abgedeckt wird, nachdem die Monomerflüssigkeit in einen im wesentlichen nicht-fließfähigen Zustand überführt worden ist, kann die Ungleichmäßigkeit der Dicke der Schicht des gebildeten Polymeren extrem vermindert werden;
- 6) da eine Kunstharzfolie auch zwischen der dünnen Monomerschicht und dem metallischen, sich bewegenden Träger angeordnet ist, wird ein Kontakt zwischen dem gebildeten Polymeren und dem Träger verhindert und es bestehen keine Probleme in bezug auf das Abziehen. Es ist auch nicht erforderlich, ein Trennmittel auf den Träger aufzubringen, es erfolgt keine Kontamination des gebildeten Polymeren durch eine Verunreinigung. Außerdem kann die Reaktionswärme leichter abgeführt werden als bei Verwendung eines sich bewegenden Trägers mit einem Überzug aus einem Fluor enthaltenden Polymeren, so daß die Reaktionskontrolle leicht ist und Polymere mit einer hohen Qualität erhalten werden;
- 7) es kann eine hohe Konzentration des Monomeren und eine große Dicke der Monomerschicht auf einem Träger angewendet werden, so daß Polymere mit einer verbesserten hohen Produktivität hergestellt werden können;
- 8) die in Form einer Folie (Platte) erhaltenen Polymeren weisen sehr glatte Oberflächen auf.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren ist (sind) eine oder mehrere mit einem Inertgas gefüllte gasdichte Kammern über einem sich bewegenden Träger, beispielsweise über mindestens der ersten Hälfte der Länge des sich bewegenden Trägers, angeordnet. Zusätzlich zu dem Vorteil, daß die obengenannten Probleme gelöst werden können durch Inkontaktbringen von Kunstharzfilmen mit beiden Oberflächen der gelierten Monomerschicht auf dem sich bewegenden Träger, bietet das erfindungsgemäße Verfahren den weiteren Vorteil, daß durch das doppelte Versiegelungssystem durch Bedecken der Monomerschicht mit Harzfilmen und durch die Anordnung einer gasdichten Kammer das mögliche Auftreten verschiedener Probleme bei der kontinuierlichen Polymerisation erfolgreich verhindert werden kann, wie z. B. eine Polymerisationsstörung, hervorgerufen durch zufälligen Sauerstoffeinschluß, der häufig auftreten kann während des kontinuierlichen Betriebs durch Ablösung oder Brechen der Überzugsfilme, durch Expansion oder Schrumpfung der Überzugsfilme als Folge der Polymerisationswärme, durch Anstieg des Dampfdruckes der Monomeren oder Lösungsmittel und durch ungenügendes Anpressen der Überzugsfilme an die Kautschukdämme oder -rahmen, die auf beiden Seitenabschnitten des Trägers vorgesehen sind.

Alle in den Beispielen angegebenen Prozentwerte beziehen sich, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht.

#### Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1

Acrylpolymeren wurden kontinuierlich hergestellt unter Verwendung der nachstehend angegebenen wäßrigen Lösung von Monomeren, Photoinitiatorlösung und Polymerisationsvorrichtung. Im Hinblick auf den Fall der Einführung von endlosen Kunstharzfolien in die Vorrichtung (Beispiel 1) und den Fall der Nicht-Einführung (Vergleichsbeispiel 1) wurden die folgenden Tests gemacht:

Der Polymerisationszustand in der Reaktion wurde über 30 Minuten beobachtet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle I angegeben.

Die Vorrichtung wurde für einen langen Zeitraum betrieben und die Kontamination der Vorrichtung und die Änderung der Belichtungsstärke wurden festgestellt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle II angegeben.

Außerdem wurde die Vorrichtung für eine lange Zeitspanne betrieben und es wurde die Einheitlichkeit des gebildeten Polymeren in Form eines Gels mit dem Ablauf der Zeit geprüft. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle III angegeben.

## Wäßrige Monomerlösung

	Bestandteile	Menge (kg)
	Acrylamid	12,80
5	Acrylsäure	2,40
	Natriumhydroxid	1,36
	nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel (Polyoxyethylennonylphenylether: HLB 15)	0,01
	Thioharnstoff	0,16
10	enthionisiertes Wasser	23,27
	insgesamt	40,00

## Photoinitiatorlösung

15	Bestandteile	Menge
	Benzoinisopropylether	6 g
	Methanol	147 ml

20

## Polymerisationsvorrichtung

In den Tests wurde die in den Fig. 1 und 2 dargestellte Vorrichtung verwendet.

- 25 (1) Ein endloses Band 3 aus rostfreiem Stahl mit einer Breite von 450 mm und einer effektiven Länge von 3000 mm wurde von einer Rotationstrommel 4 mit einer Geschwindigkeit von 100 mm/min angetrieben. Wie in der Fig. 2 dargestellt, waren auf beiden Seitenabschnitten des Bandes 3 Rahmen oder Dämme 16 aus einem Kautschuk vorgesehen, um zu verhindern, daß die Monomerlösung vom Band herunterlief.
- 30 (2) Das endlose Band wurde mit einem Kühltank 5 durch Besprühen der Rückseite des Bandes mit Wasser von 15°C gekühlt.
- (3) Über dem endlosen Band waren vier gasdichte Kammern 8, deren oberer Teil aus transparentem Glas 15 bestand, angeordnet und es wurde ein Inertgas (Stickstoffgas) in jede der Kammern in einer Menge von etwa 1 m<sup>3</sup>/h eingeleitet, um den Sauerstoffgehalt in jeder Kammer 8 auf höchstens 0,8 Vol.-% einzustellen.
- 35 (4) UV-Lampen 9 (Niederdruck-Quecksilberlampen), die in einer Höhe von etwa 100 mm über den Kammern 8 angeordnet waren, wurden eingeschaltet und die Intensität der UV-Strahlung auf dem Band wurde auf 20 W/m<sup>2</sup> eingestellt. An der Oberfläche des endlosen Bandes 3 wurde an der Einlaßöffnung in die erste Kammer 8 eine Polyethylenfolie 10' mit einer Dicke von 30 µm und einer Breite von 500 mm befestigt und weitertransportiert und auf eine automatische Aufwickleinrichtung 13' aufgegeben, die an der Austrittsseite angeordnet war. Die Folie 10' bedeckte die Oberfläche des Bandes 3 und die inneren Oberflächen der beiden Rahmen 16, wie in Fig. 2 dargestellt.
- 40 (5) Eine weitere Polyethylenfolie 10 mit einer Dicke von 30 µm und einer Breite von 500 mm wurde so durch die erste gasdichte Kammer 8 geführt, daß der Film mit der oberen Oberfläche der wäßrigen Monomerlösung, die in einen Gelzustand überführt worden war, in engen Kontakt kam in der Position etwa 500 mm vom Ende 14 des endlosen Bandes auf der Einlaßseite entfernt nämlich an der Monomerbeschickungsöffnung 14, und er wurde auf eine automatische Aufwickleinrichtung 13, die auf der anderen Seite des Bandes angeordnet war, aufgegeben.
- 45 (6) Der gelöste Sauerstoff in der in einem Monomerlösungstank 1 angeordneten Monomerlösung wurde bis auf weniger als 1 mg/l entfernt durch Entgasen mit Stickstoffgas und die Monomerlösung wurde in einer Rate von 13,5 ml/l dem sich bewegenden endlosen Band 3 zugeführt.
- Andererseits wurde die in einem Tank 12 angeordnete Photoinitiatorlösung mit Stickstoffgas auf die gleiche Weise bis auf einen Wert von weniger als 1 mg/l Sauerstoffkonzentration entgast und mit einer Rate von 30 ml/h zugeführt. Die Monomerlösung und die Photoinitiatorlösung wurden mittels eines Leitungsmischers 11, der in einer Beschickungsleitung angeordnet war, gleichmäßig durchmischt und in Form einer Schicht mit einer Dicke von 5 mm auf das Band mit aufgebracht. Die so zugeführte Monomerlösung (Flüssigkeitstemperatur etwa 20°C) wurde 30 Minuten lang auf dem Band mit UV-Strahlung bestrahlt.
- 50 (7) Die Polymerisation begann etwa 2 Minuten nach dem Aufbringen der Monomerlösung auf das Band (in der Position 200 mm vom Einlaßende 14 des Bandes entfernt) und etwa 4 Minuten nach der Zuführung hatte sich ein nicht-fließfähiges puddingartiges Gel gebildet (in der Position 400 mm vom Einlaßende entfernt). Der Polyethylenfilm 10 wurde mit der Oberfläche des Gels 2 in der Position etwa 500 mm vom Einlaßende 14 entfernt in engen Kontakt gebracht und das Gel wurde mit dem dem anderen Ende des endlosen Bandes zugeführten Film bedeckt, während es mit UV-Strahlen bestrahlt wurde. Die Polyethylenfolie 10 auf der oberen Oberfläche der Schicht aus dem gebildeten Polymergel wurde mittels der automatischen Filmaufwickleinrichtung 13 abgezogen. Das Polymergel-Band mit einer Breite von 450 mm und einer Dicke von 5 mm wurde zusammen mit der Polyethylenfolie 10' mittels einer Abziehplatte 6 von dem Band 3 abgezogen und die Folie 10' auf der hinteren Oberfläche des Polymergelbandes wurde sofort mittels der automatischen Filmaufwickleinrichtung 13' aufgewickelt. Das Polymergelband wurde dann auf ein Walzenförderband 7 aufgelegt und weitertransportiert.
- 60 (8) Die Vorrichtung wurde etwa 3 Stunden lang betrieben und es wurde ein Polymergelband mit einer Länge von 18 m erhalten.
- 65 (8) Das erhaltene Polymergelband wurde zu Chips mit einer Größe von 3 mm × 5 mm × 5 mm zerschnitten, dann zu Teilchen mit einem Durchmesser von etwa 3 mm mittels einer Pulverisiereinrichtung pulverisiert und etwa 1

Stunde lang durch Wirbelschichttrocknung bei 80°C getrocknet.

Das erhaltene Polymerpulver war in Wasser löslich und ergab eine wäßrige Lösung, die kaum ein in Wasser unlösliches Material enthielt und eine hohe Viskosität aufwies. Das Polymere hatte eine Grundviskosität von 23,5 dl/g (1 N NaNO<sub>3</sub>, 30°C) und war als Flockungsmittel verwendbar.

Tabelle I (Polymerisationszustand nach 30-minütiger Reaktion, betrachtet im Gleichgewichtszustand)

Beispiel 1		Vergleichsbeispiel 1		
verstrichene zeit	Temperatur der Polymerober- fläche	Zustand des Polymeren	Temperatur der Polymerober- fläche	Zustand des Poly- meren
(a) Beginn der Zuführung	20°C	wäßrige Lösung	20°C	wäßrige Lösung
(b) nach 2 min	22°C	wäßrige Lösung	22°C	wäßrige Lösung
(c) nach 4 min	30°C	puddigartig	30°C	puddingartig
(d) nach 5 min	35°C	weiches Gel	43°C	weiches Gel
(e) nach 10 min	60°C	leicht hartes Gel	76°C	leicht hartes Gel
(f) nach 20 min	43°C	leicht hartes Gel	52°C	hartes Gel
(g) nach 30 min	19°C	hartes Gel	20°C	hartes Gel

Tabelle II (Betrachtung der Polymerisationsvorrichtung mit dem Ablauf der Zeit beim Tangzeit-Photjob)

Beispiel 1			Vergleichsbeispiel 1		
Position auf dem Band (Abstand von der Einlaßöffnung) (h)	verstrichene Zeit	Glas der gasdichten Kammer	Beleuchtungsstärke an der Bandoberfläche ( $W/m^2$ )	Glas der gasdichten Kammer	Beleuchtungsstärke an der Bandoberfläche ( $W/m^2$ )
(a) 500 mm	1	schwach trübe	19,5	sehr trübe	18,5
	2	trübe	19,3	Anwesenheit von vielen Wassertropfchen	18,0
	3	Anwesenheit von Wassertropfchen	19,1	Haftung von Wassertropfchen und Polymerem	17,6
(b) 1000 mm	1	transparent	19,8	Anwesenheit von vielen Wassertropfchen	18,0
	2	transparent	19,8	Haften von viel Polymerem	17,4
	3	transparent	19,6	starkes Haften von viel Polymerem	15,8
(c) 1500 mm	1	transparent	19,7	Anwesenheit von vielen Wassertropfchen	17,6
	2	transparent	19,5	Haften von viel Polymerem	16,7
	3	transparent	19,4	starkes Haften von viel Polymerem	15,2



Beispiel 1		Vergleichsbeispiel 1	
Position auf dem Band (Abstand von der Einlaßöffnung) (h)	verstrichene Zeit (h)	Glas der gasdichten Kammer	Beleuchtungsstärke an der Bandoberfläche (W/m <sup>2</sup> )
(d) 2000 mm			
1	1	transparent	19,7
2	2	transparent	19,6
3	3	transparent	19,4
(e) 2500 mm			
1	1	transparent	19,5
2	2	transparent	19,5
3	3	transparent	19,4
(f) 3000 mm			
1	1	transparent	19,7
2	2	transparent	19,7
3	3	transparent	19,6

Anwesenheit von vielen Wassertröpfchen

Haften von viel Polymerem 16,7

starkes Haften von viel Polymerem 15,0

Anwesenheit von Wassertröpfchen 17,8

geringes Haften von Polymerem 17,5

Haften von viel Polymerem 16,6

trübe 18,8

Anwesenheit von Wassertröpfchen 18,5

Anwesenheit von vielen Wassertröpfchen 17,4

Tabelle III (Einheitlichkeit des Polymergels)

Beispiel 1		Vergleichsbeispiel 1		
Zeit nach dem Beginn der Zuführung	Probenentnahmeposition in dem Polymerband	Feststoffgehalt des Polymergels (%)	Grundviskosität (dl/g)	Feststoffgehalt des Polymergels (%) Grundviskosität (dl/g)
10 min	1 m	40.8	23.7	41.8 23.5
50 min	5 m	40.7	23.6	42.5 23.8*
100 min	10 m	40.9	23.9	42.9 23.0*
150 min	15 m	40.7	23.5	43.5 22.2**
180 min	18 m	40.6	23.4	43.3 22.0**

Fußnoten: \* ein in Wasser unlösliches Material war in der wäßrigen Lösung zu erkennen  
 \*\* es war eine große Menge eines in Wasser unlöslichen Materials in der wäßrigen Lösung zu erkennen

Aus den Ergebnissen der Tabelle II geht hervor, daß dann, wenn ein Kunstharzfilm nicht zugeführt wurde (Vergleichsbeispiel 1) die Glasoberfläche der gasdichten Kammern stark verunreinigt war, wodurch die Belichtungsstärke deutlich vermindert war.

Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 wurden kontinuierlich Acrylpolymere hergestellt, wobei diesmal jedoch die Menge des in die gasdichten Kammern eingeleiteten Stickstoffgases geändert wurde. Der Zustand des gebildeten Polymeren wurde in bezug auf den Fall betrachtet, in dem die Polyethylenfilme zugeführt wurden (Beispiel 2) und in bezug auf den Fall, in dem keine Polyethylenfilme zugeführt wurden (Vergleichsbeispiel 2). Die Ergebnisse sind in der Tabelle IV angegeben.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle IV

Versuch Nr.	Menge des N <sub>2</sub> -Zustroms (m <sup>3</sup> /h)				Beispiel 2		Vergleichsbeispiel 2	
	1. Kammer	2. Kammer	3. Kammer	4. Kammer	Zustand des Poly- mergelbandes	umwandlungs- grad	Zustand des Poly- mergelbandes	umwandlungs- grad
1	1	1	1	1	kein nicht-umgesetztes Monomeres auf bei- den Oberflächen	99,3 %	kein nicht-umgesetztes Monomeres auf bei- den Oberflächen	99,3 %
2	1	1	1	0	kein nicht-umgesetztes Monomeres auf bei- den Oberflächen	99,2 %	[die obere Oberfläche war etwas weich und es war nicht-umgesetztes Monomeres vorhanden	98,3 %
3	1	1	0	0	kein nicht-umgesetztes Monomeres auf beiden Oberflächen	99,0 %	die obere Oberfläche war etwas weich und es war viel nicht-um- gesetztes Monomeres vorhanden	95,0 %
4	1	0	0	0	beide Randabschnitte auf der oberen Ober- fläche waren etwas weich	98,5 %	die Nicht-Reaktion war ausgeprägt und es wur- de kein Polymergel gebildet	etwa 50 %

Aus den Ergebnissen der Tabelle IV geht hervor, daß der Zustrom an N<sub>2</sub>-Gas deutlich vermindert werden kann durch Bedecken der Oberfläche der wäßrigen Monomerlösung in der gelierten Form mit einem Kunstharzfilm.

Es wurden die folgende wäßrige Lösung von Monomeren und die folgende Photoinitiatorlösung hergestellt.

## Wäßrige Monomerlösung

Bestandteile	Menge (kg)	
$\beta$ -Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid (80%)	30,6	
Acrylamid (50%)	11,1	
mit Polyoxyethylen distyrylierter Phenylether (HLB 12)	0,015	10
Natriumhypophosphit	0,003	
reines Wasser	8,3	
Gesamtmenge	50,0	

## Photoinitiatorlösung

Bestandteile	Menge	
Benzoinisopropylether	6 g	
Methanol	147 ml	20

Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 wurde ein Acrylpolymeres hergestellt, wobei diesmal jedoch die obengenannte Monomerlösung und die obengenannte Initiatorlösung verwendet wurden.

Die Temperatur der Monomerlösung begann nach etwa 3 Minuten nach dem Aufbringen der wäßrigen Monomerlösung auf das sich bewegende Band anzusteigen und etwa 5 Minuten später ging sie in einen nicht-fließfähigen, weichen, puddingartigen Zustand über. Zu diesem Zeitpunkt wurde eine Polyethylenfolie 10, zugeführt aus dem oberen Teil einer gasdichten Kammer 8, mit dem Gel 2 in engen Kontakt gebracht und die Polymerisation wurde auf dem sich bewegenden Band 3 weiter fortgesetzt. Die Polymerisationstemperatur hatte nach etwa 18 Minuten nach der Zuführung der Monomerlösung ihr Maximum (58°C).

Das am anderen Ende des Bandes 30 Minuten nach der Zuführung der Monomerlösung erhaltene Polymergel enthielt keine nicht-umgesetzten Monomeren auf den beiden Oberflächen desselben. Die Abziehbarkeit des Polymergels von dem sich bewegenden Band und der Polyethylenfolien auf den beiden Oberflächen war sehr gut. Auf beiden Oberflächen des erhaltenen Polymergels wurde auch keine Ungleichmäßigkeit festgestellt, d. h. das Polymergel wies glatte Oberflächen auf.

In einem Langzeittest von etwa 4 Stunden trat überhaupt keine Verunreinigung und Trübung der Glasoberfläche der gasdichten Kammern auf. Die Belichtungsstärke der UV-Strahlen an der Bandoberfläche betrug 19,2 bis 20,0 W/m<sup>2</sup> und die Abnahme der Belichtungsstärke war sehr gering.

Das erhaltene Polymergelband mit einer Länge von etwa 22 m wurde untersucht, um Qualitätsschwankungen festzustellen. Die Ergebnisse waren folgende:

Feststoffgehalt des Polymergels

Minimum 59,6%

Maximum 61,0%

Grundviskosität des Polymers

Minimum 8,0 dl/g

Maximum 8,3 dl/g

Zum Vergleich wurde das obengenannte Verfahren wiederholt, wobei diesmal die Polyethylenfolie der oberen Oberfläche der Monomerlösungsschicht auf dem Band nicht zugeführt wurde (Vergleichsbeispiel 3). Die Verunreinigung und Trübung der Glasoberfläche der gasdichten Kammern stieg mit dem Ablauf der Zeit an und die für die Polymerisation erforderliche Lichtintensität konnte nicht gewährleistet werden. Die Zustände des gebildeten Polymergels in dem Langzeit-Test sind nachstehend angegeben.

Verstrichene Zeit nach dem Zuführen des Monomeren	Zustand des Polymergels	
nach 1 Stunde	beide Oberflächen waren gut	
nach 2 Stunden	die hintere Oberfläche war weich	55
nach 3 Stunden	die obere Oberfläche war weich und es blieben etwas nicht-umgesetzte Monomere in der hinteren Oberfläche zurück	
nach 4 Stunden	es blieben etwas nicht-umgesetzte Monomere in der oberen Oberfläche und viele in der hinteren Oberfläche zurück.	60

## Vergleichsbeispiel 4

Unter Verwendung der gleichen Vorrichtung wie sie in Beispiel 1 verwendet worden war, wurde ein Acrylpolymeres kontinuierlich hergestellt, wobei diesmal jedoch keine gasdichte Kammer über dem endlosen Band vorgesehen war und ein Kautschukstab mit einer Länge von 1000 mm und einem Durchmesser von 30 mm zum Niederpressen eines Kunstharzfilms war so angeordnet, daß er seitlich gegen die Maschinenaufrichtung in Kontakt kam mit dem oberen Teil der Kautschukrahmen 16, die auf den beiden Seitenteilen des Bandes in der Position 200 mm von der Monomerbeschik-

kungsöffnung 14 entfernt angeordnet waren.

Die Herstellung des Polymeren erfolgte auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1, wobei diesmal die wäßrige Monomerlösung zwischen der oberen und unteren Polyethylenfolie 10 und 10' zugeführt wurde, während ein Stickstoffgas zwischen die Polyethylenfolien eingeblasen wurde, um den Kontakt mit Luft auszuschließen, und der obere Polyethylenfilm wurde mit der Oberfläche der wäßrigen Monomerlösung unmittelbar nach dem Aufbringen der wäßrigen Monomerlösung auf den unteren Polyethylenfilm auf dem sich bewegenden Band in Kontakt gebracht.

Die zugeführte und mit UV-Strahlen mit  $20 \text{ W/m}^2$  bestrahlte Monomerlösung begann etwa 2 Minuten nach der Zuführung (in der Position bei etwa 200 mm von der Monomerbeschickungsöffnung entfernt) zu polymerisieren und, ging etwa 4 Minuten nach der Zuführung (in der Position etwa 400 mm von der Monomerbeschickungsöffnung entfernt) in ein puddingartiges nicht-fließfähiges Gel über. Die Oberflächentemperatur des Gels erreichte nach etwa 9 Minuten nach der Zuführung der Monomerlösung (in der Position etwa 900 mm von der Monomerbeschickungsöffnung entfernt) ein Maximum ( $68^\circ\text{C}$ ). Die Polymerisation schritt während der Wanderung zum anderen Ende des Bandes fort. Der obere und der untere Polyethylenfilm wurden am Ende des Bandes durch automatische Filmaufwickleinrichtungen 13 und 13' abgezogen, so daß man ein Polymergelband mit einer Breite von 450 mm und einer Dicke von 5 mm kontinuierlich erhielt.

95 Minuten nach dem Beginn der Zuführung der Monomerlösung wurde das Ende des oberen Polyethylenfilms mit einer weiteren Rolle des Polyethylenfilms mit einem Klebestreifen vereinigt und der Film wurde anschließend zugeführt. In der Position nahe beim Erreichen der Maximaltemperatur (etwa 900 mm von der Monomerbeschickungsöffnung entfernt) brach der vereinigte Abschnitt des Films als Folge einer Dehnung des Films durch Wärme und der Film begann sich nach vorne unter Aufwicklung abzulösen und das Gel wurde der Luft ausgesetzt. Der Betrieb wurde sofort eingestellt, der Film wurde wieder vereinigt und der Betrieb wurde erneut gestartet. Die zum Vereinigen des Films erforderliche Zeit betrug etwa 15 Minuten.

Das erhaltene Polymergelband wurde geprüft, um seine Qualität zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle V angegeben.

Tabelle V

Zeit nach dem Beginn der Zuführung*	Probenentnahme- position in dem Polymerband	Feststoffgehalt des Polymergels (%)	Grundvisko- sität (dl/g)	Polymerisations- umwandlungsgrad (%)
10 min	1 m	40.7	22.8	98.0
50 min	5 m	40.5	22.5	98.3
100 min	10 m	41.3	17.2	76.2
150 min	15 m	40.8	22.3	98.2
180 min	18 m	40.6	22.7	98.1

\* Die Zeit der Unterbrechung des Betriebs ist ausgenommen

Wie aus der Tabelle V ersichtlich, war bei einem Abschnitt von etwa 500 mm des der Luft ausgesetzten Gels die Polymerisation unvollständig. Außerdem wies das erhaltene Polymergel auf seiner oberen Oberfläche eine geringe Glätte auf.

## Vergleichsuntersuchungen

## Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

- 5 Bei diesem Versuch wurde die Polymerisation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt. Polymerisiert wurde eine wäßrige Monomerlösung, die wie folgt zusammengesetzt war:

## Wäßrige Monomerlösung

10 Bestandteile	Menge (Gew.-%)
β-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid (80 Gew.-% wäßrige Lösung)	30,6
Acrylamid (50 Gew.-% wäßrige Lösung)	11,1
Nicht-ionische, oberflächenaktive Substanz (Polyoxyethylennonylphenylether: HLB 12)	0,015
15 Natriumhypophosphit	0,003
entionisiertes Wasser	8,3

## Photoinitiatorlösung

20 Bestandteile	Menge
Benzoinisopropylether	6 g
Methanol	147 ml

25

## Vergleichsbeispiel 5

- Bei der Durchführung der Vergleichsbeispiele gemäß dem Verfahren von EP-A1-0197423 wurde dieselbe, oben erwähnte Versuchsanordnung verwendet. Es wurden allerdings die gasdichten Kammern entfernt und die Kunststoffrolle, die den Schutzfilm in Kontakt mit der Monomerlösung bringt, in die unmittelbare Nähe der Monomerzuführung 14 versetzt. Damit wurde die Monomerschicht sofort nach deren Zuführung mit dem Schutzfilm bedeckt.

- Der Versuch wurde mit der gleichen Monomerlösung wie Beispiel 4 durchgeführt mit der Ausnahme, daß der Schutzfilm 10' und Stickstoff nicht zur Anwendung kamen, die Schichtdicke des Gels auf 16 mm eingestellt wurde und die Aufgabemenge an Monomer 54 l/h und die Photoinitiatormenge 120 ml/h betrug.

35

## Vergleichsbeispiel 6

- Auch die Ergebnisse gemäß Verfahren DE-A1-35 00 476 wurden mit der in Beispiel 4 beschriebenen Versuchsanordnung ermittelt mit der Ausnahme, daß ca. 500 mm nach der Aufgabestelle der Monomerlösung ein Beschichtungsschwamm angebracht wurde, mit dem die anpolymerisierte, gelartige Monomerlösung mit einer wäßrigen Lösung, die 20 Gew.-% Paraffin und die gleiche oberflächenaktive Substanz enthielt, in einem Verhältnis 100 : 5 (Monomer : Beschichtung) beschichtet wurde.

- Der Versuch wurde mit der gleichen Monomerlösung wie Beispiel 4 durchgeführt mit der Ausnahme, daß die Schutzfilme 10 und 10' nicht zur Anwendung kamen und Stickstoff nur in der ersten Kammer eingesetzt wurde.

45

## Versuchsergebnisse

- Die Resultate der drei oben beschriebenen Beispiele (Beispiel 4, Vergleichsbeispiele 5 und 6) sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt.

- 50 Dabei muß es als durchaus erstaunlich bezeichnet werden, daß beim Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens (Beispiel 4) durchschnittlich ein höherer Polymerisationsumwandlungsgrad erzielt wird und der Anteil an wasserunlöslichen Bestandteilen in dem Polymergel deutlich geringer ist als bei den Polymeren gemäß Vergleichsbeispiele 5 und 6.

- Darüberhinaus muß es auch als erstaunlich bezeichnet werden, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das Polymergel leicht von dem Förderband und dem Schutzfilm 10' abgezogen werden kann, so daß das Polymere nie zerriß. Außerdem ist die Oberflächenqualität des erfindungsgemäß hergestellten Polymergels wesentlich besser.

55

60

65



## erfindungsgemäßes Beispiel 4

Zeit nach der Zuführung des Monomeren (min)	15	30	45	60	75
Position der Probenahme (m)	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5
Polymerisationsumwand- lungsgrad (%)	99,2	99,3	99,0	99,4	99,0
Grundviskosität (dl/g)	0,0	0,1	0,1	0,3	0,1
Feststoffgehalt des Poly- morgels (%)	59,5	59,7	59,5	59,0	59,0
wasserunlösliche Anteile	keine	keine	keine	Spuren	keine
Dicke der Polymorgelschicht (mm)	5,0	5,1	5,0	5,1	5,0
Oberflächenbeschaffenheit	hart	hart	hart	hart	hart
Ebenheit der Oberfläche	glatt	glatt	glatt	glatt	glatt

Bemerkungen: Keine Verschmutzungen der Glasplatten der Gaskammern wurde beobachtet.

Die Polymorgelschicht konnte leicht von dem Förderband und dem oberen und unteren Schutzfilm abgezogen werden.

## Vergleichsbeispiel 5 gegen EP-A1-197423

Zeit nach der Zuführung des Monomeren (min)	15	30	45	60	75
Position der Probennahme (m)	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5
Polymerisationsumwand- lungsgrad (%)	98,5	97,2	99,2	96,0	99,0
Grundviskosität (dl/g)	7,7	7,8	8,8	7,8	7,9
Feststoffgehalt des Poly- mergels (%)	59,3	59,3	59,5	60,0	59,8
wasserunlösliche Anteile	wenig	wenig	viele	wenig	viele
Dicke der Polymergelschicht (mm)	20	16	22	18	25
Oberflächenbeschaffenheit	weich	weich	hart	etwas hart	weich
Ebenheit der Oberfläche	faltig	rauh	uneben	faltig	rauh

Bemerkungen: Die Polymergelschicht wurde beim Abziehen mehrfach zerrissen.

## Vergleichsbeispiel 6 gegen DE-A1-3500476

Zeit nach der Zuführung des Monomeren (min)	15	30	45	60	75
Position der Probennahme (m)	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5
Polymerisationsumwand- lungsgrad (%)	99,0	98,5	98,0	97,8	97,7
Grundviskosität (dl/g)	8,0	7,5	7,0	7,5	7,3
Feststoffgehalt des Poly- mergels (%)	60,0	59,4	59,4	60,0	59,0
wasserunlösliche Anteile	wenig	wenig	wenig	viel	wenig
Dicke der Polymergelschicht (mm)	5,3	5,1	5,5	5,0	5,1
Oberflächenbeschaffenheit	hart	etwas weich	weich	weich	sehr weich
Ebenheit der Oberfläche	glatt	leicht rauh	uneben	glatt	leicht rauh

Bemerkungen: Verschmutzungen der Glasplatten der Gaskammern wurde beobachtet. Die Polymergelschicht wurde beim Abziehen mehrfach zerrissen.

1. Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung eines Acrylpolymergels unter Verwendung einer Photopolymerisationsvorrichtung, die einen beweglichen Träger (3) und eine gasdichte Kammer (8) mit einem für Licht durchlässigen oberen Teil (15) aufweist und geeignet ist zur Durchführung der folgenden Stufen:

- a) Herabsetzen des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff in einer Monomerlösung mindestens eines Acrylmonomeren, die einen üblichen Photopolymerisationsinitiator enthält, auf einen Wert von höchstens 1 mg/l,
- b) Aufrechterhalten der Sauerstoffkonzentration in der Gasphase im Innern einer oberhalb eines sich bewegenden Trägers angeordneten gasdichten Kammer (8) auf einen Wert von nicht mehr als 1 Vol.-%,
- c) kontinuierliches Aufbringen eines Kunstharzfilmes (10') auf den sich bewegenden Träger (3) von einem Ende des sich bewegenden Trägers (14) her,
- d) kontinuierliches Aufbringen der Monomerlösung in Form einer dünnen Schicht von 3 bis 20 mm auf den Kunstharzfilm (10') auf dem sich bewegenden Träger (3) in wäßriger Lösung, unverdünnt oder mit organischem Lösemittel,
- e) Bestrahlen der Schicht aus der Monomerlösung mit Lichtenergie, um die Polymerisation zu initiieren und zu bewirken, daß die Monomerlösung in einen im wesentlichen nicht-fließfähigen Zustand übergeht,
- f) kontinuierliches Aufbringen einer endlosen transparenten Kunstharzfolie (10) und Inkontaktbringen der Kunstharzfolie (10) mit der oberen Oberfläche der Schicht der Monomerlösung (2), nachdem die Monomerlösung im wesentlichen nicht-fließfähig geworden ist,
- g) Fortsetzen der Polymerisation durch Bestrahlung mit Lichtenergie zur Herstellung eines Polymeren in Form eines Gels (2) und
- h) kontinuierliches Abziehen der Harzfilme auf den beiden Seiten des gebildeten folienartigen Polymeren am anderen Ende (14) des sich bewegenden Trägers (3) und
- i) kontinuierliches Herunternehmen des folienartigen Polymeren von dem sich bewegenden Träger.

2. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Acrylpolymergels unter Verwendung einer Photopolymerisationsvorrichtung, die einen beweglichen Träger (3) und eine gasdichte Kammer (8) mit einem für Licht durchlässigen oberen Teil (15) aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Stufen umfaßt:

- a) Herabsetzen des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff in einer Monomerlösung mindestens eines Acrylmonomeren, die einen üblichen Photopolymerisationsinitiator enthält, auf einen Wert von höchstens 1 mg/l,
- b) Aufrechterhalten der Sauerstoffkonzentration in der Gasphase im Innern einer oberhalb eines sich bewegenden Trägers angeordneten gasdichten Kammer (8) auf einem Wert von nicht mehr als 1 Vol.-%,
- c) kontinuierliches Aufbringen eines Kunstharzfilmes (10') auf den sich bewegenden Träger (3) von einem Ende des sich bewegenden Trägers (14) her,
- d) kontinuierliches Aufbringen der Monomerlösung in Form einer dünnen Schicht von 3 bis 20 mm auf den Kunstharzfilm (10') auf dem sich bewegenden Träger (3) in wäßriger Lösung, unverdünnt oder mit organischem Lösemittel,
- e) Bestrahlen der Schicht aus der Monomerlösung mit Lichtenergie, um die Polymerisation zu initiieren und zu bewirken, daß die Monomerlösung in einen im wesentlichen nicht-fließfähigen Zustand übergeht,
- f) kontinuierliches Aufbringen einer endlosen transparenten Kunstharzfolie (10) und Inkontaktbringen der Kunstharzfolie (10) mit der oberen Oberfläche der Schicht der Monomerlösung (2), nachdem die Monomerlösung im wesentlichen nicht-fließfähig geworden ist,
- g) Fortsetzen der Polymerisation durch Bestrahlung mit Lichtenergie zur Herstellung eines Polymeren in Form eines Gels (2) und
- h) kontinuierliches Abziehen der Harzfilme auf den beiden Seiten des gebildeten folienartigen Polymeren am anderen Ende (14) des sich bewegenden Trägers (3) und
- i) kontinuierliches Herunternehmen des folienartigen Polymeren von dem sich bewegenden Träger.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß jede der endlosen Kunstharzfolien, die auf den sich bewegenden Träger (3) und auf die obere Oberfläche der Monomerlösungsschicht aufgebracht worden sind, ein Vertreter aus der Gruppe Polyethylenfilm, Polypropylenfilm, Polyesterfilm, Polyamidfilm und Polytetrafluorethylenfilm ist.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß jede der auf den sich bewegenden Träger (3) und auf die obere Oberfläche der Monomerlösungsschicht aufgetragenen endlosen Kunstharzfolien eine Dicke von 20 bis 50 µm hat.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die auf die obere Oberfläche der Monomerlösungsschicht aufgetragene endlose Kunstharzfolie ein lichtdurchlässiger Film ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die gasdichte Kammer nur oberhalb der ersten Hälfte der Länge des sich bewegenden Trägers (3) angeordnet ist.

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---

FIG. 1

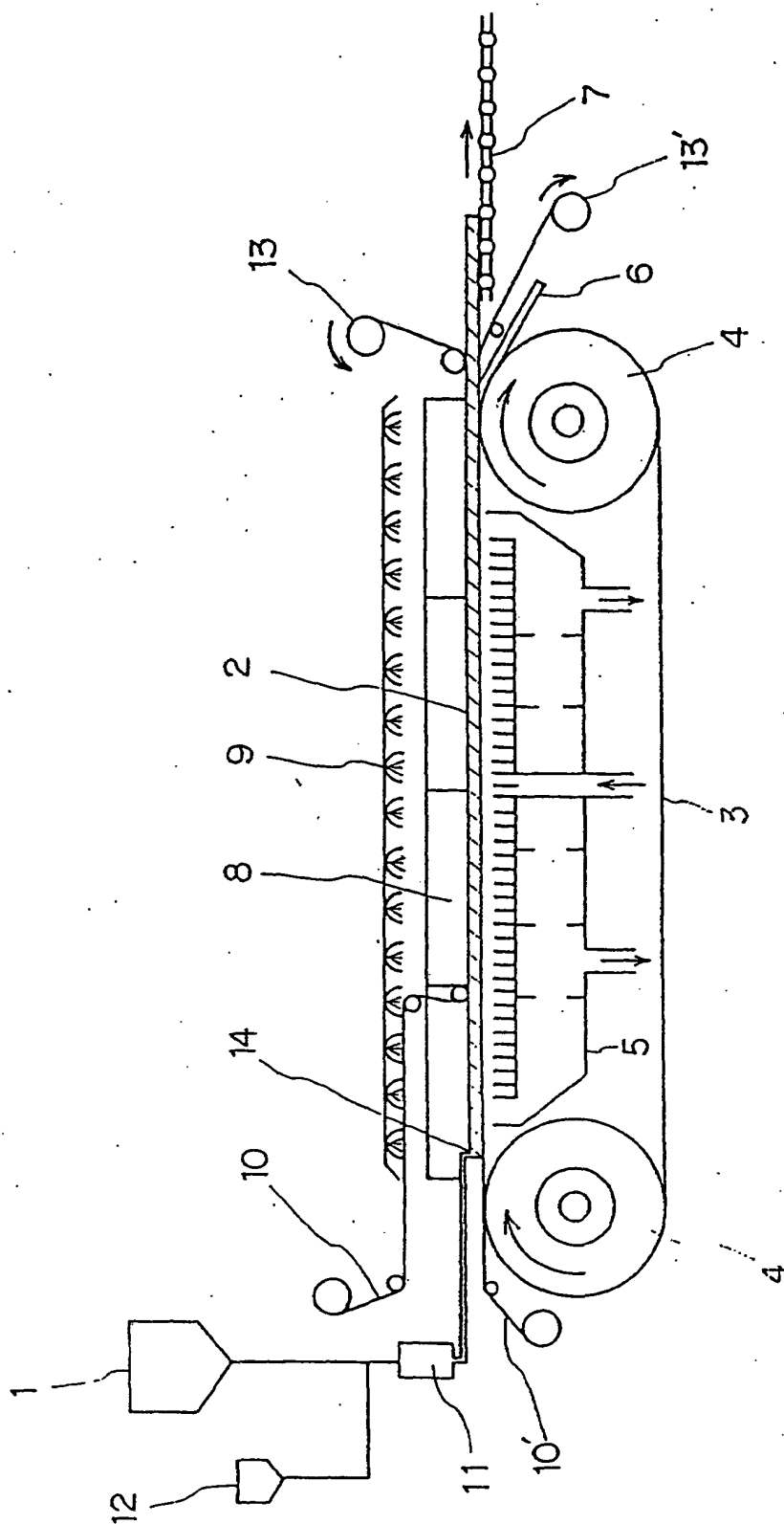


FIG. 2

